

Laid-Open No.

: 04-168769

Laid-Open Date

: June 16, 1992

Application No.

: 02-296438

Application Date

: October 31, 1990

Int. Class Number

: H01L 31/04, 21/205

Request for Examination: Not made

Inventor

: Shigeru NOGUCHI et al.

Applicant

: Sanyo Electric Co., Ltd.

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Method for Manufacturing Photovoltaic Element

2. Scope of Claim for Patent

A method for manufacturing a photovoltaic element comprising the steps of: forming sequentially a first amorphous semiconductor layer formed by amorphous silicon germanium or amorphous germanium on a substrate, and forming an amorphous silicon layer; performing heat treatment to crystallize each of the amorphous layer, thereby forming a first polycrystalline semiconductor layer formed by polycrystalline silicon germanium or polycrystalline germanium, and a polycrystalline silicon layer.

3. Detailed Description of the Invention

[Industrial Field of Application]

The present invention relates to a method for manufacturing a photovoltaic element used as a solar battery, a light sensor, or the like.

[Prior Art]

Generally, a photovoltaic element is formed by stacking sequentially a transparent electrode; a three-layered amorphous semiconductor layer having p-type conductivity, i-type (intrinsic) conductivity, and n-type conductivity, respectively; and a backside electrode on a transparent substrate such as glass.

Despite of an advantage of a low cost of the photovoltaic element, there has been a problem that photoelectric conversion efficiency is lower than that of a photovoltaic element using crystal type silicon.

A photovoltaic element using an amorphous semiconductor layer has luminous sensitivity of 300 to 800 nm. Moreover, a photovoltaic element having sensitivity in longer wavelength side has been required.

Hence, a photovoltaic element using crystal type polycrystalline silicon has been a focus of attention. Polycrystalline silicon has mobility that is two orders of magnitude higher than that of amorphous silicon. Moreover, the polycrystalline silicon is stable thermally and has high reliability. Further, the polycrystalline silicon has wide luminous sensitivity of from 300 to 1100 nm.

Conventionally, polycrystalline silicon is formed in accordance with the following so-called solid growth procedure, that is, amorphous silicon is generally formed on a substrate by CVD to reduce a cost; the substrate is set in a vacuum vessel to be heat treated; and an amorphous silicon layer is crystallized by the heat treatment to form the polycrystalline silicon.

[Problems to be solved of the Present Invention]

Such the conventional method has a problem that solid growth temperature of 500 °C or more is required to form directly polycrystalline silicon on a substrate, and so it is difficult to use glass that is a low cost substrate.

Further, since only polycrystalline silicon is formed conventionally, a multi band gap photovoltaic element could not be formed. As a multi band gap solar battery, an element composed of two or more p/n junction elements or pin junction elements are nominated. However, there has been a problem that characteristics of an element using germanium (Ge) or silicon germanium (SiGe) as a power generation layer are poor, and that current to light of a long wavelength cannot be effectively taken.

In view of the foregoing, it is an object of the present invention to lower solid growth temperature and to provide a method for manufacturing a multi band gap photovoltaic element.

[Means for Solving the Problem]

According to the present invention, a first amorphous semiconductor layer formed by amorphous silicon germanium or amorphous germanium, and an amorphous

silicon layer are sequentially formed on a substrate; and heat treatment is performed to crystallize each of the amorphous layer; accordingly, a first polycrystalline semiconductor layer formed by polycrystalline silicon germanium or polycrystalline germanium, and a polycrystalline silicon layer are formed.

[Operation]

Amorphous silicon germanium (a-SiGe) or amorphous germanium (a-Ge) is subjected to solid growth at low temperature of 400 °C. Therefore, solid growth of a-SiG or a-Ge is started by heat treatment at 400 °C. When the solid growth is reached to an amorphous silicon (a-Si) layer, a-Si is subjected to solid growth. The a-Si is subjected to solid growth at temperature of 400 °C that does not lead to solid growth of the a-Si itself.

Since a substrate, a semiconductor layer formed by polycrystalline silicon germanium or polycrystalline germanium, and a polycrystalline silicon layer can be formed in this order, a multi band gap photovoltaic element can be formed.

Current can be effectively taken from a germanium layer or a silicon germanium layer. Conventionally, the current was difficult to be taken therefrom.

[Embodiment]

Hereinafter, an embodiment of the present invention is explained with reference to the drawings.

FIG. 1(a) and FIG. 1(b) are cross-sectional views for showing a method for manufacturing a photovoltaic element according to the present invention. FIG. 1(a) shows the state prior to the implementation of heat treatment. FIG. 1(b) shows the state after the implementation of the heat treatment.

As shown in FIG. 1(a), a first amorphous semiconductor layer 2 is formed by a-SiGe or a-Ge on a substrate 1 formed by quartz or the like.

The foregoing first amorphous semiconductor layer 2 is formed on the substrate 1 by plasma CVD. In case that an a-SiGe layer is formed as the first amorphous semiconductor layer 2, a material gas of SiH₄ and GeH₄ is used. In case that an a-Ge layer is formed as the first amorphous semiconductor layer 2, a material gas of GeH₄ is used. The ratio of Si and Ge in the a-SiGe layer can be freely varied by

varying the gas flow ratio of SiH4 and GeH4.

An amorphous silicon layer 3 is formed on the first amorphous semiconductor layer 2 by plasma CVD. A material gas of SiH₄ is used for forming the amorphous silicon layer 3.

Thereafter, as described above, an amorphous type element formed by stacking sequentially the first amorphous semiconductor layer 2 and the amorphous silicon layer 3 on the substrate 1 is set in a vacuum vessel, and is heat treated while holding temperature of 400 °C for approximately 10 hours.

As shown in FIG. 1(b), so-called solid growth is occurred, that is, a first polycrystalline semiconductor layer 21 formed by polycrystalline silicon germanium or polycrystalline germanium, and a polycrystalline silicon layer 31 are formed by the crystallization of an amorphous semiconductor layer according to the heat treatment.

At this time, a-Si itself is not subjected to solid growth at 400 °C; however, a-SiGe or a-Ge is subjected to solid growth at 400 °C. Accordingly, solid growth is reached to the a-Si layer 3. Hence, a-SiGe or a-Ge has an effect of promoting the solid growth of a-Si.

Solid growth temperature relates to an amount of Ge. Solid growth temperature can be lowered with the increase in the amount of Ge. FIG. 2 shows the relationship between an amount of Ge and solid growth possible temperature. As FIG. 2 makes clear, solid growth temperature is lowered with the amount of Ge. Therefore, solid growth temperature can be lowered to the lowest level by using substrate/a-Ge/a-Si as a starting material.

As noted above, solid growth temperature can be lowered, and a (multi hand gap) photovoltaic material formed by stacking semiconductors having different band gaps can be obtained by using as a starting material the substrate 1 on which the first amorphous semiconductor layer 2 formed by a-SiGe or a-Ge is formed, and the a-Si layer 3 is stacked thereon.

A semiconductor layer 21 formed by polycrystalline silicon germanium or polycrystalline germanium has a band gap of 1.1 to 1.3 eV. A polycrystalline silicon layer has a band gap of 0.9 to 1.1 eV.

FIG. 3 is a view for showing a configuration of a photovoltaic element using the multi band gap photovoltaic material. The element configuration is that an n-type polycrystalline Ge 41, polycrystalline SiGe layer or polycrystalline Ge layer 42, a polycrystalline Si layer 43, and a p-type polycrystalline Si layer 44 are sequentially stacked on a substrate 1.

FIG. 4(a) to FIG. 4(f) are cross-sectional views for showing manufacturing examples of the photovoltaic element shown in FIG. 3 based on each process. A method for manufacturing the foregoing photovoltaic element is explained with reference to FIG. 4.

First, as shown in FIG. 4(a), the n-type a-Ge layer 4 is formed on a quartz substrate 1 by plasma CVD, and subjected to solid growth, then, as shown in FIG. 4(b), the n-type polycrystalline Ge layer 41 is formed on the quartz substrate 1. The n-type polycrystalline Ge layer 41 has \sim 10 Ω /piece as sheet resistance, and so it can serve as an electrode.

And then, as shown in FIG. 4(c), an amorphous semiconductor layer 5 formed by a-SiGe or a-Ge, and an a-Si layer 6 are formed by plasma CVD. By a solid growth method, as shown in FIG. 4(d), the polycrystalline semiconductor layer 42 formed by polycrystalline SiGe or polycrystalline Ge, and the multi band gap photovoltaic material of the polycrystalline Si layer 43 are formed.

Next, as shown in FIG 4(e), a p-type a-Si layer 7 is formed by plasma CVD, and as shown in FIG 4(f), a p-type polycrystalline Si layer 44 is formed by a solid growth method. The p-type polycrystalline Si layer 44 has \sim 10 Ω /piece as sheet resistance.

FIG. 5 shows collection efficiency of a photoelectric element (A) using a multi band gap photovoltaic element according to the present invention. For comparison, collection efficiency of a polycrystalline Si (single crystalline silicon) photovoltaic element (B) is shown. The collection efficiency of the photoelectric element (A) according to the present invention using the multi band gap photovoltaic element is higher than that of the c-Si photovoltaic element (B) in a long wavelength region of 1000 nm or more, and has sensitivity at 1300 nm. As state above, the multi band gap

photovoltaic material is superior as a material for a solar battery.

[Effect of the Invention]

As mentioned above, amorphous silicon germanium or amorphous germanium is subjected to solid growth at low temperature. When the solid growth is reached at an amorphous silicon layer, a-Si is subjected to solid growth. The amorphous silicon is subjected to solid growth at low temperature that does not induce solid growth of the a-Si itself. Accordingly, the solid growth temperature can be lowered.

Moreover, a substrate, a polycrystalline semiconductor layer formed by polycrystalline silicon germanium or polycrystalline germanium, and polycrystalline silicon can be formed in this order, and so a multi band gap photovoltaic element can be formed.

4. Brief Description of the Drawings

FIGS. 1(a) and 1(b) are cross-sectional views for showing a method for manufacturing a photovoltaic element according to the present invention.

FIG. 2 is a view for showing a relationship between an amount of Ge and solid growth possible temperature.

FIG. 3 is a cross-sectional view of a multi band gap photoelectric element according to the present invention.

FIG. 4(a) to FIG. 4(f) are cross-sectional views for showing manufacturing method of the photovoltaic element shown in FIG. 3 based on each process.

FIG. 5 is a view for showing characteristics of collection efficiency of a photovoltaic device according to the present invention, and the conventional photovoltaic element.

1...Substrate, 2...First amorphous semiconductor layer, 3...Amorphous silicon layer, 21...First polycrystalline semiconductor layer, and 31...Polycrystalline silicon layer.

Amendment of Proceedings

Heisei 3, January 16

To Commissioner of the Patent Office

1. Indication of the case

Heisei 2 Patent Application No. 296438

2. Title of the Invention

Method for Manufacturing Photovoltaic Element

3. The person who amend

Relation between the person and the case: Applicant

Name: (188) Sanyo electric Co., Ltd.

4. Attorney

Address: (〒531) Meidai building 4F, Nakatsu 1-2-21, Kita-ku,

Osaka-shi

Name: (8521) Attorney Hiroshi TORII

Tel: (Osaka) 359-1402

5. Object for amendment

Column of Detailed Description of the Invention in specification

- 6. Contents of amendment
- 1) The second page of specification, line 6, replace "300 to 800 nm" by "300 to 900nm".
- 2) The second page of specification, line 13, replace "300 to 1100 nm" by "300 to 1200 nm".
- 3) The third page of specification, line 17, replace "temperature lowered" by "temperature is lowered".
- 4) The fourth page of specification, line 12, replace "a-SiG" by "a-SiGe".
- 5) The sixth page of specification, line 10, replace "conducted" by "conducted.".
- 6) The seventh page of specification, lines 14 and 15, replace "multi hand gap" by "multi band gap".

- 7) The seventh page of specification, line 17, replace "1.1 to 1.3 eV" by "0.9 to 1.1 eV".
- 8) The seventh page of specification, line 18, replace "0.9 to 1.1 eV" by "1.1 to 1.3 eV".
- 9) The eighth page of specification, line 14 and the ninth page of the specification, line 7, replace " Ω /piece" by " Ω / \square ", respectively.
- 10) The ninth page of specification, line 10, replace "photoelectric" by "photovoltaic".

⑩日本国特許庁(JP)

①特許出顧公開

平4-168769 @公開特許公報(A)

®Int. Cl. *

监别配号

庁内整理番号

❷公開 平成4年(1992)6月16日

H 01 L 31/04 21/205

7739-4M 7522-4M

H 01 L 31/04

Α

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

❷発明の名称

四代理人.

光起電力素子の製造方法

颐 平2-296438 674特

顧 平2(1990)10月31日 田田

明者 伊発

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

多 個発 佐 野 分野

長

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

三洋電機株式会社 の出願人

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

弁理士 鳥 居

- 1. 見明の名称 光起電力景子の製造方法
- 2、特許指求の組織
- (1) 基板上に、非晶質シリコンゲルマニウム又 は非晶質ゲルマニウムからなる節】の非晶質半導 体層と、非晶質シリコン層とを順次形成した後、 これに鉄処理を施し、前記各非易質層を輸品化さ せて、多結晶シリコンゲルマニウム又は多結晶ゲ ルマニウムからなる無しの多結晶半等体層及び多 結晶シリコン層となすことを特徴とする光层能力 当子の製造方法。
- 3. 発明の評価な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、太陽電池、光センサ等として用いら れる光起電力素子の製造方法に関する。

〔從來の技術〕

一般に、光起電力素子はガラス等の通光性基板 上に透明電板と、導電型が央々p型、! (其性) 型、 n 型の 3 層の非易質半等体層と、裏面電極と、 をこの順序に被覆して構成されている。

- 1 -

このような光起電力素子は安保である利点を有 する反面、結晶系シリコンを用いた光起電力兼子 と比較して光電安装効率が低いという問題があっ

また、非品質半等体層を用いた光経電力業子は 300~800mmの光部度を有するが、それ以 上の長敏長側にも感皮を有する光起電力素子が要 求されるようになってきた。

このため、結晶系の多額品シリコンを用いた光 起電力機子が住日されている。多結島シザコンは 非品質シリコンに比べ參助度が1~2桁程度高く、 また熱的に安定しており信頼性が高いという特体 を有する。しかも光感度も300~1100ヵヵ と広い。

従来、多結晶シリコンは、低コスト化のため最 常はCVD社により基板上に非晶質シリコンを形 成した後、この高板を真弦容器内に入れ熱処理を 単し、この熱処理により非品質シリコン層を結晶 化させて、多結基シリコンをなすいわゆる恩和成 長により形成されている。

(発明が解決しようとする課題)

上述した従来方法にあっては、基板上に直接多 結晶シリコンを形成するためには、原相成長権度 として500で以上必要であり、安値な基板であ るガラスを使用するのが困難であるという問題が あった。

また、従来は多結晶シリコンだけを形成してい たので、マルチパンドギャップの光配電力銀子を 形成することができなかった。マルチパンドギャ ップの太陽電池としては2つ以上のp/nまたは pin接合からなる銀子が存在するが、ゲルマニ ウム (Ge) 又はシリコンゲルマニウム (SiGe) を 発電層に用いた乗子の勢性が悪く、長被長光に対 する電流取り出しが海率的に行なわれないという 関題点があった。

本規明は新る事情に最みなされたものであって、 関格成長進度の性優化図ると共に、マルチパンド ギャップの光経電力表子を製造する方按を提供す ることにある。

[無罰を解決するための手段]

とができる。

また、従来有効に電視を取り出せなかったゲル マニウムまたはシリコンゲルマニウム層からの電 能取り出しが有効に行なえる。

- 3 -

(宝宝保)

第1回(a) および(b) は、本発明の先起覚 力限子の製造方法を示す新面面であり、第1回 (a) は熱処理を施す賞、第1個(b) は熱処理 を集した後を央々示す。

第1回 (a) に示すように、石英などからなる 基板1上にa-SiGeまたはa:Geからなる第 1の非晶質半等体層2が形成される。

上述の第1の弁品質率準体層2はプラズマCV D 快により、基板1上に形成する。そして、第1 の弁品質単導体層2としてa-SiGe層を形成 する場合の材料ガスは、SIH。とGeH。を用い、 a-Ge層を形成する場合の材料ガスとしては GeH。を用いる。また、a-SiGe層は、

- 6 -

本発明は基板上に、非品質シリコンゲルマニウム又は非晶質ゲルマニウムからなる第1の非品質 半部体層と、非晶質シリコン層とを順次形成した 後、これに熱処理を施し、的記令非晶質器を結晶 化させて、多線品シリコンゲルマニウム又は多結 品ゲルマニウムからなる第1の多結晶半等体層及 び多結晶シリコン層となすことを特徴とする。

(作用)

非易質シリコンゲルマニウム(a-SiGe) または非易質ゲルマニウム(a-Ge)は400 での低値で固核成長する。従って、400℃の低 処理により、a-SiGまたはa-Geの関核成長 が伸まり、これが非晶質シリコン(a-Si)層 まで、強んでa-Siが固核成長する。a-Si単 体では、関格成長しない400℃の進度でa-Siの固相成長が行なわれる。

夏に、基板、多結品シリコンゲルマニウムまた は多結品ゲルマニウムからなる半等体層と、多額 品シリコン層とをこの順序で形成できるので、マ ルチパンドギャップの光色電力素子を形成するこ

SiH。とGeH。のガス放量比を変えることにより、減中のSIとGeの比を自由に変えられる。

この第1の非晶質半等体理2上に非晶質シリコン層3が同じくプラズマCVD弦により形成される。この非晶質シリコン層3を形成する場合の材料ガスはSiH。が用いられる。

その後、上述のように、基框1上に第1の非晶 質学等体層2、非晶質シリコン層3を順次形成した非晶質系の妻子を真空容易内に入れ、拡度40 0℃に保持して約10時間熱差理を集す

この熱処理により、第1回(b)に示すように、 非品質半導体層を結晶化させて、多結晶シリコン ゲルマニウムをたは多触品ゲルマニウムからなる 第1の多結当半導体層21、多結晶シリコン層3 1をなすいわゆる関和点長が行なわれる。

この時、a-Si単体では400℃で回根成長しないが、a-SiGe又はa-Geは400℃で 個相成長するので、a-Si層3まで回根成長が 進む。このように、a-SiGe又はa-Geは、 a-Siの回相成長を促進させる効果を有する。 また、関相成長型度については、Ge量と関係があり、Ge量が多い程、開相成長組度の低磁化が可能である。第2国にGe量に対する資相成長可能視度の関係を示す。第2国から明らかなように、Geの量と共に関相成長組度が低温化されることがわかる。從って基板/a-Ge/s-Siを出発材料とした時、最も国相成長組度を低温化できるのである。

尚、多額品シリコンゲルマニウムまたは多額品 ゲルマニウムからなる半等体層 2 1 のパンドギャ ップは1.1~1.36Vであり、多額品シリコン層のパ ンドギャップは0.9~1.1eVである。

第3回に、このマルチパンドギャップ光起電力 材料を用いた光起電力素子の構造図を示す。 菓子

らなる多絃品半等体層42と、多線晶Si層43 のマルチパンドギャップ先位電力材料を形成する。

- 7 -

つぎに、第4回(e)に示すように、P図8-SI屋7をプラズマCVD使で形成し、国相成長 故により、第4回(f)に示すように、P図多結 品SI属44を形成する。このP型多結品SI属 44はシート抵抗として~10Q/値を有してい る。

第5回にこの売明によるマルチパンドギャップ 光起電力材料を用いた光電力素子(A)の収集効率を示す。比較のために、多結晶S1(単減品シリコン)光起電力素子(B)の収集効率を示す。 マルチパンドギャップ光起電力材料を用いたこの 売明にかかる光起電力素子(A)の収集効率は、 1000nm以上の長波長低敏で、c-Si光起電力素子(B)の収集効率より高くなっており、 1300nmまで態度を有している。このように、マルチパンドギャップ光起電力材料は太陽電池用 材料としても優れている。

. . .

(発明の効果)

構造は、基板1上にn型多数品で643、多額品 SiGe又は多数品Ge層42、多額品Si層4 3、p型多額品Si層44を順次形成したもので

第4回(a)ないし第4回(f)は、第3回に 示した光起電力滞子の製造例を今工程別に示した 報節因である。第4回に従い上記光起電力素子の 製造力表について動物する。

まず、第4回(a)に示すように、石英基板1 上に n型 a - G e 層 4 をプラズマC V D 技で形成 し、その使因相成長し、第4回(b)に示すよう に、石英基板1上に n 型多結晶 G e 層 4 1 を形成 する。この n 型多結晶 G e 層 4 1 はシート抵抗と して~100/値を寄しており、電極としても作 層する。

続いて、第4回(c)に示すように、プラズマ CVD法によりs-SiGe又はs-Geからなる 非品質半導体層5及びs-Si層6を披磨して形 成する。そして、国和成長法により、第4回(d) に示すように、多動品SiGe文は多額品Geか

- 8 -

以上級明したように、非品質シリコンゲルマニウムまたは非品質ゲルマニウムは低量で簡相成長が始まり、これが非品質シリコン層まで、進んでa-SIが開相成長する。a-SI単体では、個相成長しない低温で非品質シリコンの個相成長が行なわれ、個相成長重成の低温化が固れる。

更に、高板、多結果シリコンゲルマニウムまた は多結晶ゲルマニウムからなる多結品半導体層と、 多結晶シリコンとをごの順序で形成できるので、 マルチパンドギャップの光起電力製予を形成する ことができる。

4. 図面の鮮単な製明

第1数(a)及び(b)は、本発明の光起電力 妻子の製造方法を示す新面版である。

第2団はGe製に対する圏和成長可能進度を示す関係型である。

第3回は、本発明を用いたマルチパンドギャップ児和電力電子を示す断事項である。

4個(4)ないし(5)は、部3回に示す光 超電力景子の製造方法を各工程別に示す新面関で 88.

第5回はこの発明による光彩電力装置と従来の 光記電力表子の収集効率を示す特性値である。

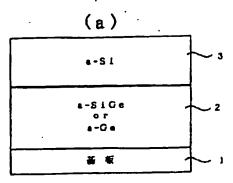
- 1 …高板、
- 2…第1の非品質半導体層
- 3…非品質シリコン層、
- 21…毎1の各舗品半等体層、
- 3.1…多数基シリコン層。

出版人 三件等条件式会社

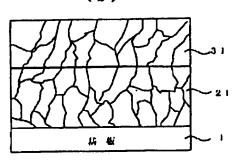
代理人 介理士 島居 杯



第1図

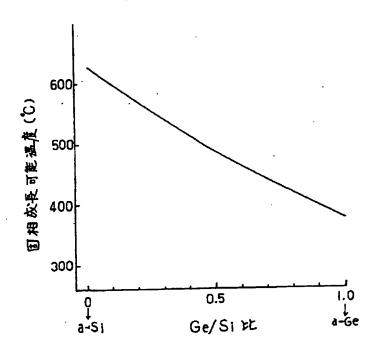


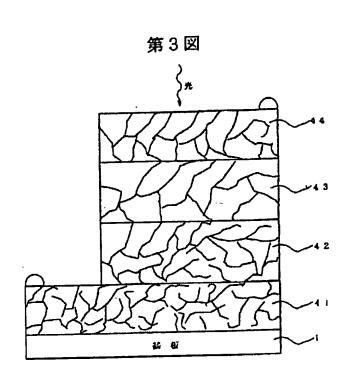
(b)

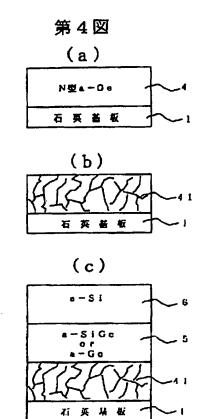


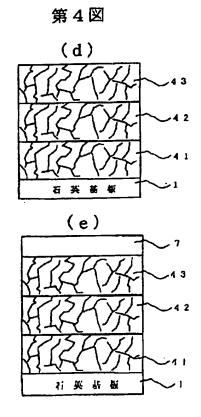
- 11 -

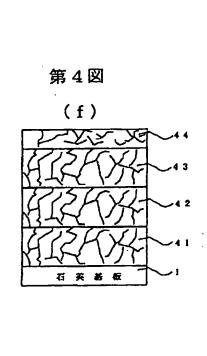
塩 2 図



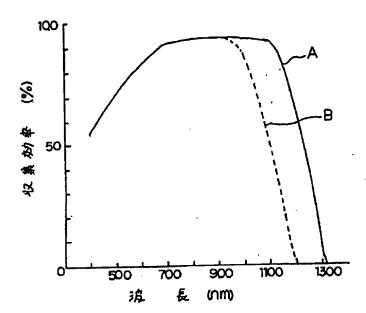








第 5 図



_ . . . F &

基础3年 1月16日

特許庁長官 数

1. 取件の表示 平成2年特許顧訊286438号

- 発明の名称
 光起電力素子の製造方法
- 3. 補正をする者 事件との関係 特許出頭人 名 称 (188) 三洋電機株式会社
- **4 在 班 人**

住 所(〒531)大阪市北区中等1丁目2番21号

男大ビル4階

氏 名 (8521) 弁理士 鳥 島 祥 (電話 (大阪)359-1402



圈

5、補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の概





6、補正の内包

- (1) 明備書第2頁第5行目の「300~800 nm」とあるのを「300~800nm」と特正 ナニ
- (2) 四音第2頁第13行目の「300~1·10 Onm」とあるのを「300~1200nm」と 補正する。
- (3) 調音第3頁第17行音の『低量化図る』と あるのを『低量化を図る』と雑正する。
- (4) 内容第4 資銀1 2付目の「a SIG」と あるのを「a - SIG」と領正する。
- (5) 同舎第6 頁第1 0行目の「統す」とあるの を「施す。」と補正する。
- (6) 関書第7 真第14 行目ないし15 行日の 「マルチハンドギャップ」とあるのを「マルチパ ンドギャップ」と補正する。
- (7) 両者郎7 真第17付書の「1.1~1,3 eV」とあるのを「0.9~1.1eV」と雑正 する。
- (8) 月舎第7頁第18行首の「0.9~1.1

e V」とあるのを「1. 1~1. 3 e V」とMIE する。

- (9) 関告第8頁部14行目及び第9頁第7行目 において、宍々「Q/倒」とあるのを「Q/□」 と補正する。
- (10) 関春銀8頁都10行音の「先電力」とあるのを「光起電力」と被正する。

以上

¥"

- 3 -